

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-274852

(43) 公開日 平成10年(1998)10月13日

(51) Int.Cl.⁴

識別記号

F I

G 0 3 F 7/039

6 0 1

G 0 3 F 7/039

6 0 1

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-12406

(22) 出願日 平成10年(1998)1月26日

(31) 優先権主張番号 特願平9-15353

(32) 優先日 平9(1997)1月29日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 上谷 保則

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 藤島 浩晃

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 宮 芳子

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 化学増幅型ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 樹脂成分と酸発生剤を含有する化学増幅型のポジ型レジスト組成物であって、感度や解像度などの各種のレジスト性能が良好であるとともに、特に基板への接着性に優れるものを提供する。

【解決手段】 アルキルで置換されてもよいブチロラクトン残基を有する樹脂、および酸発生剤を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物。このブチロラクトン残基は、例えばその α -一位で、エステル結合やエーテル結合を介して樹脂基体に結合することができる。また、この樹脂は通常さらに、酸の作用により解裂する基を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】アルキルで置換されてもよいブチロラクトン残基を有する樹脂、および酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項2】該ブチロラクトン残基が、エステル結合またはエーテル結合により樹脂基体に結合している請求項1記載の組成物。

【請求項3】該ブチロラクトン残基が、該ブチロラクトンの α -残基である請求項1または2記載の組成物。

【請求項4】該樹脂が、該ブチロラクトン残基のほかに、酸の作用により解裂する基を有する請求項1～3のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】酸の作用により解裂する基が脂環式環を有する請求項4記載の組成物。

【請求項6】該樹脂が、該ブチロラクトン残基および酸の作用により解裂する基のほかに、脂環式環を有する請求項4または5記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体の微細加工に用いられる化学増幅型のポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体の微細加工には通常、レジスト組成物を用いたリソグラフィプロセスが採用されており、リソグラフィにおいては、レイリー (Rayleigh) の回折限界の式で表されるように、原理的には露光波長が短いほど解像度を上げることが可能である。半導体の製造に用いられるリソグラフィ用の露光光源は、波長436nmのg線、波長365nmのi線、波長248nmのKrFエキシマレーザーと、年々短波長になってきており、次世代の露光光源として、波長193nmのArFエキシマレーザーが有望視されている。

【0003】ArFエキシマレーザー露光機に用いられるレンズは、従来の露光光源用のものに比べて寿命が短いので、ArFエキシマレーザー光に曝される時間はできるだけ短いことが望ましい。そのためには、レジストの感度を高める必要があることから、露光により発生する酸の触媒作用を利用し、その酸により解裂する基を有する樹脂を含有するいわゆる化学増幅型レジストが用いられる。

【0004】ArFエキシマレーザー露光用のレジストに用いる樹脂は、レジストの透過率を確保するために芳香環を持たず、またドライエッチング耐性を持たせるため、芳香環の代わりに脂環式環を有するものがよいことが知られている。このような樹脂としてこれまでに、

D. C. Hofer, Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 9, No. 3 (1996) 387-398 に記載されるような各種の樹脂が知られている。しかしながら、従来公知の樹脂では、特にその極性が足りない場合に、現像

時の接着性不足から、現像剥がれを起こしやすいという問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、樹脂成分と酸発生剤を含有し、ArFやKrFなどのエキシマレーザーリソグラフィに適した化学増幅型のポジ型レジスト組成物であって、感度や解像度などの各種のレジスト性能が良好であるとともに、特に基板への接着性に優れるものを提供することにある。

【0006】本発明者らは、化学増幅型のポジ型レジスト組成物を構成する樹脂に、ある種の基を導入することにより、基板への接着性が改良されることを見出し、本発明を完成した。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、アルキルで置換されてもよいブチロラクトン残基を有する樹脂、および酸発生剤を含有してなる化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明のポジ型レジスト組成物を構成する樹脂は、通常、エチレン性不飽和結合を有する化合物の重合または共重合によって得られるものであり、また芳香環を持たず、そして脂環式環を有するものが好ましい。この脂環式環は特に、脂環式炭化水素残基、それも架橋炭化水素環であるのが好ましく、例えば、ボルナン環、ノルボルナン環、トリシクロデカン環、テトラシクロデカン環、アダマンタン環などが挙げられる。より具体的な樹脂としては、(メタ)アクリル酸の脂環式エステルから導かれる重合単位を有するもの、脂環式カルボン酸のビニルエステルまたはイソプロペニルエステルから導かれる重合単位を有するものなどを挙げることができる。

【0009】本発明では、かかる樹脂中に、ブチロラクトン残基を含有させる。ここでいうブチロラクトン残基は、無置換であっても、またアルキルで置換されていてもよく、このアルキルは、メチル、エチル、プロピルおよびブチルのように、炭素数1～4程度であることができる。このブチロラクトン残基は例えば、エステル結合やエーテル結合の形で樹脂基体に結合することができる。ブチロラクトン残基における結合手の位置は特に限定されないが、例えば、ブチロラクトンの α -位(すなわち2-位)から結合手の出ているものであることができる。このようなブチロラクトン残基を有する重合単位は、その中にさらに前記した脂環式環を含むこともできる。例えば、(メタ)アクリル酸の脂環式エステルから導かれる単位であって、その脂環式環にブチロラクトン残基がエステル結合またはエーテル結合しているようなものも、ここでいうブチロラクトン残基を有する重合単位に包含される。

【0010】樹脂中にブチロラクトン残基を導入するに

は、当該樹脂中または当該樹脂を構成するモノマー中に存在するカルボン酸基やアルコール性水酸基を、ブチロラクトンエステルにしたり、ブチロラクトンエーテルにする方法が採用できる。このようなエステル化やエーテル化には、例えば、アルキルで置換されてもよいブチロラクトンのハロゲン置換体を用いることができる。ブチロラクトン残基が導入されたモノマーを用意した場合は、それを一成分として重合させればよい。このようなモノマーとしては例えば、 α -アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトン、 α -メタクリロイロキシ- γ -ブチロラクトン、 α -アクリロイロキシ- β 、 β -ジメチル- γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

【0011】化学増幅型レジスト用の樹脂は一般に、それ自体ではアルカリに不溶ないし難溶であるが、酸の作用により一部の基が解裂し、解裂後はアルカリ可溶性となるものである。そこで本発明に用いる樹脂は通常、ブチロラクトン残基のほか、酸の作用により解裂する基を有する。酸の作用により解裂する基の中に、前記した脂環式環を含むこともできる。

【0012】酸の作用により解裂する基はレジスト分野で公知であり、例えば、tert-ブチルのような1-位で分岐したアルキル基；1-エトキシエチル、1-(2-メチルプロポキシ)エチル、1-(2-メトキシエトキシ)エチル、1-(2-アセトキシエトキシ)エチル、1-[2-(1-アダマンチルオキシ)エトキシ]エチルおよび1-[2-(1-アダマンタンカルボニルオキシ)エトキシ]エチルのような、さらに置換されてもよい1-アルコキシアルキル基；テトラヒドロ-2-フラニル、テトラヒドロ-2-ピラニル、3-オキシシクロヘキシル、4-メチルテトラヒドロ-2-ピロン-4-イル(メバロニックラクトンから導かれる)および2-メチル-2-アダマンチルのような、非芳香族環状化合物の残基などが挙げられる。これらの基が、樹脂中またはモノマー中のカルボン酸基やアルコール性水酸基の水素に置換することになる。このような基を有するモノマーを用意した場合は、それを他のモノマーと共重合させることにより、本発明で用いる樹脂が得られる。

【0013】本発明で用いる樹脂は、パターンニング露光用の放射線の種類や、酸の作用により解裂する基の種類などによっても変動するが、一般には、ブチロラクトン残基を有する重合単位を10~60モル%の範囲で含有するのが好ましい。また、酸の作用により解裂する基を有する重合単位は、10~90モル%の範囲にあるのが好ましい。酸の作用により解裂する基が同時に脂環式環を有する場合は、それとは別に脂環式環を有する重合単位を設けなくてもよいが、脂環式環を有する重合単位は、全体で20モル%以上存在するのが好ましい。またこの樹脂は、本発明の効果を損わない範囲で、他の重合単位、例えば遊離のカルボン酸基を有する重合単位などを含有することもできる。

【0014】もう一つの成分である酸発生剤は、その物質自体に、あるいはその物質を含むレジスト組成物に、光や電子線などの放射線を作用させることにより、その物質が分解して酸を発生するものである。酸発生剤から発生する酸が前記樹脂に作用して、その樹脂中に存在する酸の作用で解裂する基を解裂させることになる。このような酸発生剤には、例えば、オニウム塩化合物、有機ハロゲン化合物、スルホン化合物、スルホネート化合物などが包含される。具体的には、次のような化合物を挙げることができる。

【0015】ジフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、

【0016】トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム ヘキサフルオロアンチモネート、1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

【0017】2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4

ーメトキシ-1-ナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(ベンゾ[d][1, 3]ジオキサラン-5-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(3, 4, 5-トリメトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(3, 4-ジメトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2, 4-ジメトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-メトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ブトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ペンチルオキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、

【0018】1-ベンゾイル-1-フェニルメチル p-トールエンスルホネート(通称ベンゾイントシレート)、2-ベンゾイル-2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル p-トールエンスルホネート(通称 α -メチロールベンゾイントシレート)、1, 2, 3-ベンゼントリイル トリスメタンスルホネート、2, 6-ジニトロベンジル p-トールエンスルホネート、2-ニトロベンジル p-トールエンスルホネート、4-ニトロベンジル p-トールエンスルホネート、

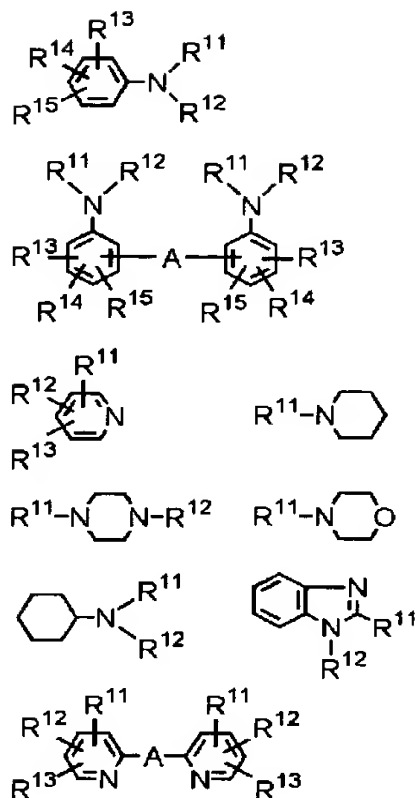
【0019】ジフェニル ジスルホン、ジ-p-トリル ジスルホン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4-キシリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、(ベンゾイル)(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、

【0020】N-(フェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフタルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ナフタルイミドなど。

【0021】また、一般に化学増幅型のポジ型レジスト組成物においては、塩基性化合物、特に塩基性含窒素有機化合物、例えばアミン類を、クエンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良できることが知られており、本発明においても、このような塩基性化合物を配合するのが好ましい。クエンチャーに用いられる塩基性化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるようなものが挙げ

られる。

【0022】



【0023】式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は互いに独立に、水素、水酸基で置換されてもよいアルキル、シクロアルキル、アリールまたはアルコキシを表し、Aはアルキレン、カルボニルまたはイミノを表す。ここで、 $R^{11} \sim R^{15}$ で表されるアルキルおよびアルコキシは、炭素数1~6程度であることができ、シクロアルキルは、炭素数5~10程度であることができ、そしてアリールは、炭素数6~10程度であることができる。また、Aで表されるアルキレンは、炭素数1~6程度であることができ、直鎖でも分岐していてもよい。

【0024】本発明のレジスト組成物は、その全固形分重量を基準に、樹脂を80~99.9重量%、そして酸発生剤を0.1~20重量%の範囲で含有するのが好ましい。また、クエンチャーとしての塩基性化合物を用いる場合は、同じくレジスト組成物の全固形分重量を基準に、0.0001~0.1重量%の範囲で含有するのが好ましい。この組成物はまた、必要に応じて、増感剤、溶解抑制剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

【0025】本発明のレジスト組成物は通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液となり、シリコンウェハーなどの基体上に塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発したあとに均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分野で通常用いられているものであることができる。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチ

ルセロソルブアセテートおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類、乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミルおよびピルビン酸エチルのようなエステル類、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノンおよびシクロヘキサノンのようなケトン類、 γ -ブチロラクトンのような環状エステル類などを挙げることができる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、または2種以上組み合わせで用いることができる。

【0026】基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理を行ったあと、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

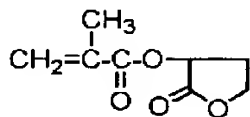
【 0 0 2 7 】

【実施例】次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中にある部は、特記ないかぎり重量基準である。

【0028】合成例1 (モノマーの合成)

α -ブロモ- γ -ブチロラクトン 100 g とメタクリル酸 104.4 g (α -ブロモ- γ -ブチロラクトンに対して 2.0 モル倍) を仕込み、 α -ブロモ- γ -ブチロラクトンの 3 重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこにトリエチルアミン 183.6 g (α -ブロモ- γ -ブチロラクトンに対して 3.0 モル倍) を滴下し、その後、室温で約 10 時間攪拌した。濾過後、有機層を 5 重量% 重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、続いて水洗を 2 回行った。有機層を濃縮して、次式で示される α -メタクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンを収率 85% で得た。

【 0 0 2 9 】

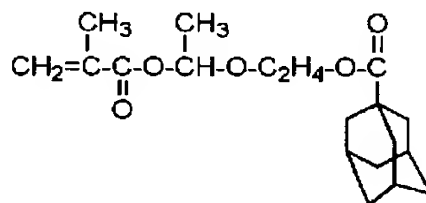


【0030】合成例2（別のモノマーの合成）

1-アダマンタンカルボニルクロリド 5.1 g とピリジン 4.4 g を仕込み、1-アダマンタンカルボニルクロリドの2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこにエチレングリコールモノビニルエーテル 3.7.2 g (1-アダマンタンカルボニルクロリドに対して1.5モル倍)を滴下し、その後、室温で約10時間攪拌

した。濾過後、有機層を5重量%重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、続いて水洗を2回行った。有機層を濃縮後、3重量倍の1, 4-ジオキサンを加えて溶液とし、そこに適量のp-トルエンスルホン酸一水和物とメタクリル酸36gを仕込み、室温で約10時間攪拌した。その後、有機層を5重量%重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、続いて水洗を2回行った。この有機層を濃縮して、次式で示される1-アダマンタンカルボン酸2-(1-メタクリロイロキシエトキシ)エチルを収率75%で得た。

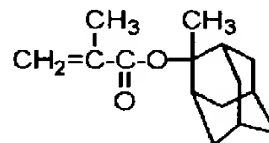
【 0 0 3 1 】



【0032】合成例3（別のモノマーの合成）

2-メチル-2-アダマンタノール83.1gとトリエチルアミン101gを仕込み、200gのメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこに、メタクリル酸クロリド78.4g（2-メチル-2-アダマンタノールに対して1.5モル倍）を滴下し、その後、室温で約10時間攪拌した。濾過後、有機層を5重量%重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、続いて水洗を2回行った。有機層を濃縮したあと、減圧蒸留して、次式で示されるメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルを収率75%で得た。

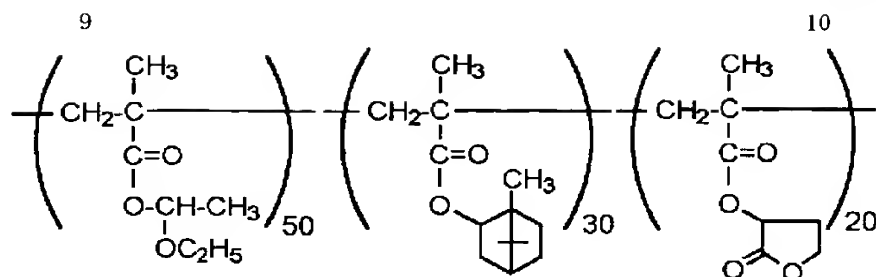
【 0 0 3 3 】



【0034】合成例4（樹脂A1の合成）

メタクリル酸 1-エトキシエチル、メタクリル酸イソボルニル、および合成例 1 で得られた α -メタクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンを、5 : 3 : 2 のモル比 (31.6 g : 26.7 g : 13.6 g) で仕込み、全モノマーの 2 重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して 2 モル% 添加し、80℃ で約 8 時間加熱した。その後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈殿させる操作を 2 回行い、精製した。その結果、次式で示され、各単位の組成モル比が 50 : 30 : 20 で、重量平均分子量が約 10,000 の共重合体を得た。

【 0 0 3 5 】



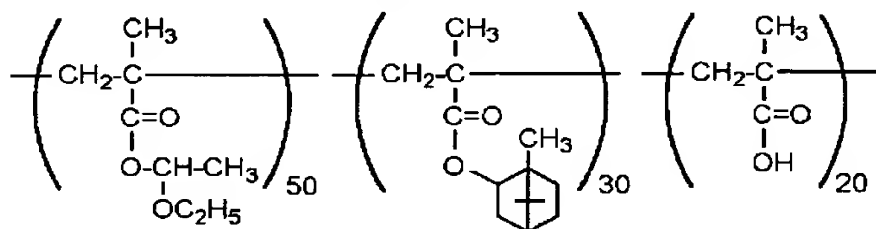
【0036】合成例5（樹脂AXの合成：比較用）

メタクリル酸1-エトキシエチル、メタクリル酸イソブ
ルニル、およびメタクリル酸を、5：3：2のモル比

（31.6g：26.7g：6.9g）で仕込んだほかは、合*

*成例4と同様に操作した。その結果、次式で示され、各
単位の組成モル比が50：30：20で、重量平均分子
10 量が約 10,000 の共重合体を得た。

【0037】

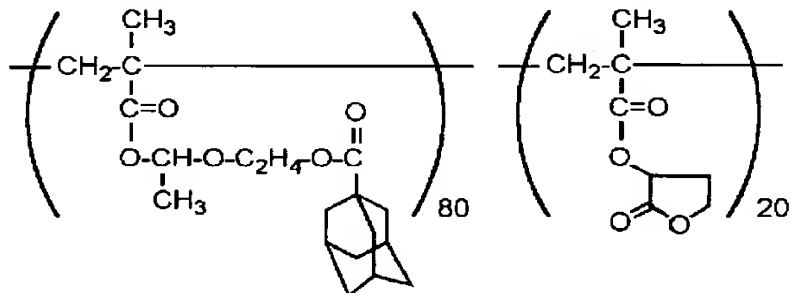


【0038】合成例6（樹脂A2の合成）

合成例2で得られた1-アダマンタンカルボン酸2-
（1-メタクリロイロキシエトキシ）エチルと、合成例
1で得られたα-メタクリロイロキシ-γ-ブチロラク
トンを、8：2のモル比（33.7g：4.3g）で仕込
み、全モノマーの2重量倍のメチルイソブチルケトン
を加えて溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソ※

※ブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加
し、80℃で約8時間加熱した。その後、反応液を大量
のヘプタンに注いで沈殿させる操作を2回行い、精製し
た。その結果、次式で示され、各単位の組成モル比が8
0：20で、重量平均分子量が約 10,000 の共重合体
を得た。

【0039】

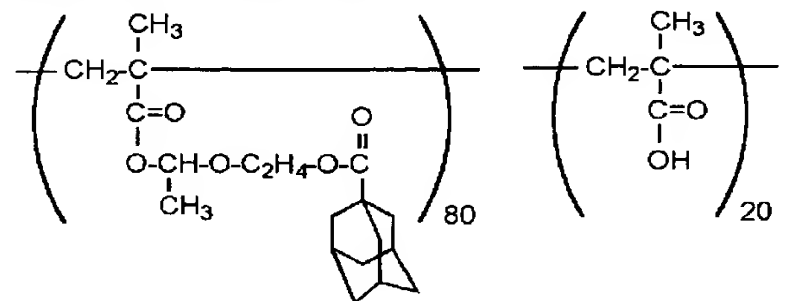


【0040】合成例7（樹脂AYの合成：比較用）

1-アダマンタンカルボン酸2-（1-メタクリロイロ
キシエトキシ）エチルとメタクリル酸を8：2のモル比
（33.7g：2.2g）で仕込んだほかは、合成例6と同★

★様に操作した。その結果、次式で示され、各単位の組成
モル比が80：20で、重量平均分子量が約 10,000 の
共重合体を得た。

【0041】



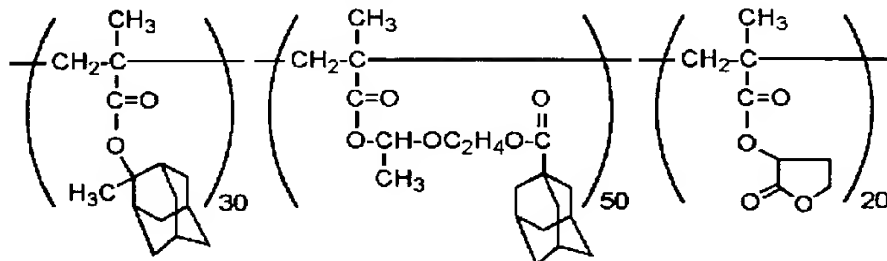
【0042】合成例8（樹脂A3の合成）

合成例3で得られたメタクリル酸2-メチル-2-アダ
マンチル、合成例2で得られた1-アダマンタンカルボ

ン酸2-（1-メタクリロイロキシエトキシ）エチル、
および合成例1で得られたα-メタクリロイロキシ-γ
-ブチロラクトンを、3：5：2のモル比（23.4g：

11

56.2g : 11.3g) で仕込み、全モノマーの2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加し、80℃で約8時間加熱した。その後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈殿さ*



12

*せる操作を2回行い、精製した。その結果、次式で示され、各単位の組成モル比が30 : 50 : 20で、重量平均分子量が約10,000の共重合体を得た。

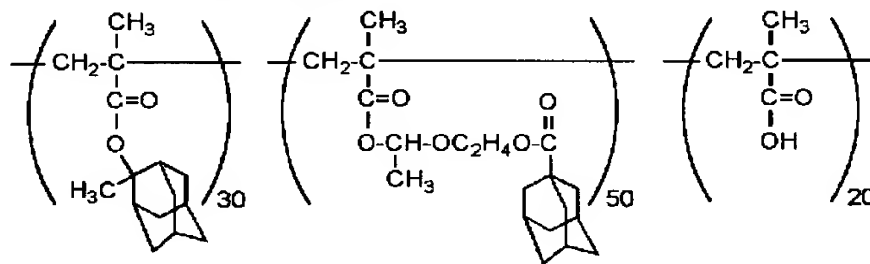
【0043】

【0044】合成例9 (樹脂AZの合成)

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、1-アダマンタンカルボン酸2- (1-メタクリロイロキシエトキシ) エチルおよびメタクリル酸を、3 : 5 : 2のモル比 (23.4g : 56.2g : 5.7g) で仕込んだほかは、※

※合成例8と同様に操作した。その結果、次式で示され、各単位の組成モル比が30 : 50 : 20で、重量平均分子量が約10,000の共重合体を得た。

【0045】



【0046】実施例1~6および比較例1~6

各例毎に、表1に示す樹脂を15部、酸発生剤としてのジフェニルジスルホン (みどり化学 (株) 製) を0.15部および表1に示すクエンチャーを0.01部用い、これらをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート60部に溶かし、さらに孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。これを、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) で処理したシリコンウェハー (水の接触角60°) または、有機反射防止膜を塗布したシリコンウェハーに、乾燥後の膜厚が0.72μmとなるよう塗布した。有機反射防止膜は、Brewer社の“XHRi-11”を、175℃、60秒のベーク条件で、1,700Åの厚さとなるように塗布して形成させた。レジスト液塗布後のプリベークは、90℃、60秒の条件で、ダイレクトホットプレート上にて行った。

【0047】こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、KrFエキシマステッパー [(株) ニコン製の“NSR1755 EX8A”、NA=0.45] を用いて、ラインアンドスペースパターンを露光した。次に、ホットプレート上にて表1に示す条件でポストエキスポージャーベーク (PEB) ★

★を行い、さらに、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液またはそれを純水で表1に示すように希釈した現像液で、60秒間のディップ現像を行った。現像後のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、有機反射防止膜基板上に設けたレジスト膜から得られたパターンについて、以下の方法で、感度および解像度を調べた。

【0048】感度：0.5μmのラインアンドスペースパターンが1 : 1となる露光量 (実効感度) で表示した。

【0049】解像度：実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

【0050】また、有機反射防止膜を設けていない基板上的パターンにつき、接着性の評価を行い、0.5μmのラインアンドスペースパターンが1 : 1となる露光量で基板に接着しているものを○、剥がれているものを×と表示した。以上の結果を、レジストの組成とともに表1に示す。

【0051】

【表1】

| 例 No. | 樹脂 | クエンチャー | PEB条件 | 現像液 | 実効感度 | 解像度 | 接着性 |
|-------|----|--------|----------|--------|-----------------------|---------|-----|
| 実施例1 | AI | CI | 100℃×60秒 | 1/20希釈 | 45 mJ/cm ² | 0.35 μm | ○ |

| 13 | | | | 14 | | | |
|----|---|----|----|----------|--------|-----------------------|-----------|
| " | 2 | A1 | C1 | " | 1/5 希釈 | 40 mJ/cm ² | 0.32 μm ○ |
| " | 3 | A2 | C2 | 60°C×60秒 | 1/5 希釈 | 45 mJ/cm ² | 0.35 μm ○ |
| " | 4 | A2 | C2 | " | 希釈なし | 40 mJ/cm ² | 0.32 μm ○ |
| " | 5 | A3 | C2 | 70°C×60秒 | 1/5 希釈 | 65 mJ/cm ² | 0.35 μm ○ |
| " | 6 | A3 | C2 | " | 希釈なし | 50 mJ/cm ² | 0.31 μm ○ |

| | | | | | | | |
|-------|----|----|-----------|--------|-----------------------|---------|---|
| 比較例 1 | AX | C1 | 100°C×60秒 | 1/20希釈 | 30 mJ/cm ² | 0.40 μm | ○ |
| " | 2 | AX | " | 1/5 希釈 | 25 mJ/cm ² | 0.35 μm | × |
| " | 3 | AY | 60°C×60秒 | 1/5 希釈 | 30 mJ/cm ² | 0.40 μm | ○ |
| " | 4 | AY | " | 希釈なし | 25 mJ/cm ² | 0.35 μm | × |
| " | 5 | AZ | 70°C×60秒 | 1/5 希釈 | 40 mJ/cm ² | 0.40 μm | ○ |
| " | 6 | AZ | " | 希釈なし | 30 mJ/cm ² | 0.35 μm | × |

【0052】(表1の脚注) クエンチャー

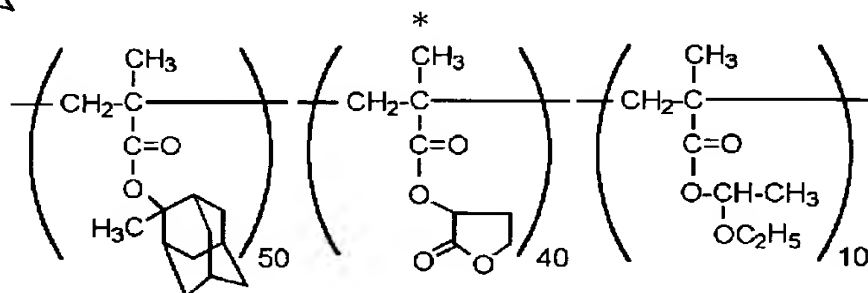
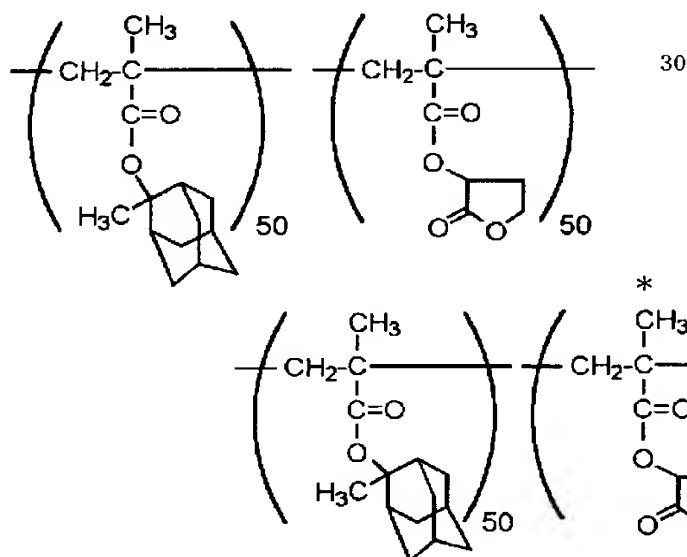
C1: N-フェニルジエタノールアミン

C2: 2, 6-ジイソプロピルアニリン

【0053】合成例10 (樹脂A4の合成)

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルおよびα-メタクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンを、50:50のモル比(40.0g:29.0g)で仕込み、全モノマーの2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加し、80°Cで約8時間加熱した。その後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈殿させる操作を2回行い、精製した。その結果、次式で示され、各単位の組成モル比が50:50で、重量平均分子量が約8,000の共重合体を得た。

【0054】



【0057】合成例12 (樹脂A6の合成)

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、α-メタクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンおよびメタクリル酸1-(2-メチルプロポキシ)エチルを50:40:10のモル比(40.0g:23.2g:6.4g)で仕込み、全モノマーの2重量倍のメチルイソブチルケトン

*【0055】合成例11 (樹脂A5の合成)

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、α-メタクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンおよびメタクリル酸1-エトキシエチルを、50:40:10のモル比(40.0g:23.2g:5.4g)で仕込み、全モノマーの2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加し、80°Cで約8時間加熱した。その後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈殿させる操作を2回行い、精製した。その結果、次式で示され、各単位の組成モル比が50:40:10で、重量平均分子量が約8,000の共重合体を得た。

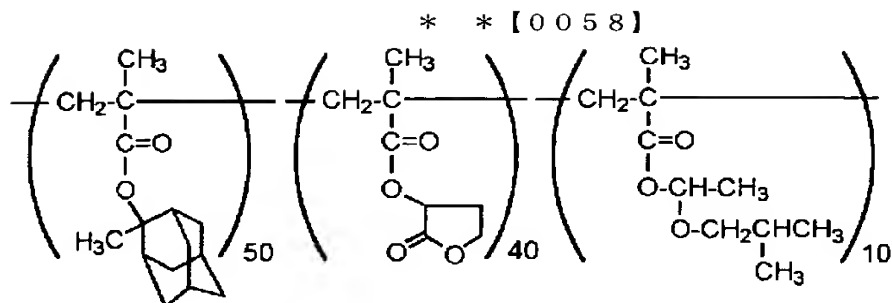
【0056】

加えて溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加し、80°Cで約8時間加熱した。その後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈殿させる操作を2回行い、精製した。その結果、次式で示され、各単位の組成モル比が50:40:10で、重量平均分子量が約8,000の共重

15

16

合体を得た。

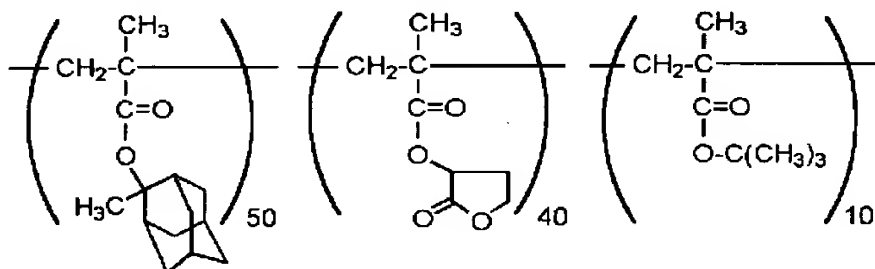


【0059】合成例13（樹脂A7の合成）

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、 α -メタクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンおよびメタクリル酸tert-ブチルを、50：40：10のモル比（40.0g：23.2g：4.8g）で仕込み、全モノマーの2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノ※

10※マール量に対して2モル%添加し、80℃で約8時間加熱した。その後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈殿させる操作を2回行い、精製した。その結果、次式で示され、各単位の組成モル比が50：40：10で、重量平均分子量が約8,000の共重合体を得た。

【0060】



【0061】実施例7～10

各例毎に、表2に示す樹脂を15部、酸発生剤としての4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート（みどり化学（株）製）を0.30部、およびクエンチャーとしての2,6-ジイソプロピルアニリンを0.02部用い、これらをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート70部に溶かし、さらに孔径0.2 μ mのフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。これを、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）で処理したシリコンウェハー（水の接触角60°）または、有機反射防止膜を塗布したシリコンウェハーに、乾燥後の膜厚が0.455 μ mとなるよう塗布した。有機反射防止膜は、Brewer社の“DUV-18L”を、215℃、60秒のバーク条件で570Åの厚さとなるように塗布して形成させた。レジスト液塗布後のプリバークは、130℃、60秒の条件で、ダイレク

れたパターンについて、以下の方法で、感度および解像度を調べた。

【0063】感度：0.5 μ mのラインアンドスペースパターンが1：1となる露光量（実効感度）で表示した。

【0064】解像度：実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

【0065】また、有機反射防止膜を設けていない基板上的パターンにつき、接着性の評価を行い、0.5 μ mのラインアンドスペースパターンが1：1となる露光量で基板に接着しているものを○、剥がれているものを×と表示した。以上の結果を、レジストの組成とともに表2に示す。

【0066】

【表2】

| 例 No. | 樹脂 | 実効感度 | 解像度 | 接着性 |
|-------|----|-----------------------|--------------|-----|
| 実施例7 | A4 | 80 mJ/cm ² | 0.24 μ m | ○ |
| ” 8 | A5 | 70 mJ/cm ² | 0.23 μ m | ○ |
| ” 9 | A6 | 60 mJ/cm ² | 0.22 μ m | ○ |
| ” 10 | A7 | 75 mJ/cm ² | 0.24 μ m | ○ |

【0062】こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、KrFエキシマステッパー〔（株）ニコン製の“NSR1755 EX8A”、NA=0.45〕を用いて、ラインアンドスペースパターンを露光した。次に、ホットプレート上にて120℃で60秒間のポストエキスポージャーバーク（PEB）を行い、さらに、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のディップ現像を行った。現像後のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、有機反射防止膜基板上に設けたレジスト膜から得ら

【0067】表1および表2に示すとおり、本発明により、樹脂A1、A2、A3、A4、A5、A6またはA7を用いたレジストは、現像液濃度が高くても現像剥がれを起こすこと

がなく、基板に対する接着性に優れている。また、解像度も改良されており、感度が大きく損なわれることもない。なお、実施例 1～10 で用いた組成物は、ArFエキシマレーザー露光機による露光でも、同様に優れた性能のレジストパターンを与える。

【0068】

【発明の効果】本発明の化学増幅型ポジ型レジスト組成物は、基板への接着性に優れており、また感度や解像度などのレジスト諸性能も良好である。したがって、この組成物は、KrFエキシマレーザーやArFエキシマレーザーなどを用いた露光に適しており、それによって高い性能のレジストパターンを与える。